技　術　資　料

浴槽水用残留塩素計

オーバフロー型　ＦＲ－１０－３０
インライン型　　ＦＲ－１０－４０





テクノエコー株式会社

目　　次

１．はじめに

２４時間風呂の問題以来、特養ホームや温泉、さらには市営入浴施設等で**レジオネラ菌集団感染による死者が発生したこと**[*1]により、その対策として厚生省がレジオネラ菌防止対策として平成１１年１１月２６日新版レジオネラ症防止指針を発表しました。

これによると循環式浴槽における防止対策として塩素剤による浴槽水の消毒では、**遊離残留塩素濃度を０．２～０．４mg/Lを一日２時間以上保つこととされ**、浴槽水もプールと同等の残留塩素の濃度測定や残留塩素自動制御の要求が高まり、この結果浴槽水で使用できる残留塩素計の商品化が望まれてきました。

弊社では、従来、上水道、簡易水道およびスイミングプールで豊富な実績を誇る無試薬型遊離残留塩素計（SR-10-BPS)をベースに浴槽水専用に構築した残留塩素計を新たに開発いたしました。

浴槽水専用残留塩素計は、検出部に、従来と同様なオーバーフロー型フローセルを採用したＦＲ－１０－３０型と捨て水無しのインライン型のフローセルを採用したＦＲ－１０－４０型の２機種をラインアップし、さらに残留塩素濃度の測定の信頼性向上とメンテナンスの軽減化を図るために外部トリガーによるセンサ洗浄機構を新たに加えました。

ここでは、浴槽水専用の残留塩素計について、その機能、性能についてご説明致します。

ＦＲ－１０型残留塩素計は、浴槽水の残留塩素測定に必ずやお役に立つ商品と確信しております。

ご不明な点や測定に関しますご相談につきましてはどの様なことでも結構ですので弊社までご連絡いただければ幸いです。

<本製品に関するお問い合わせ先>

テ　ク　ノ　エ　コ　ー　株　式　会　社
〒358-0045　埼玉県入間市寺竹５２３－３
ＴＥＬ　　０４２－９３７－１０６１（代表）
ＦＡＸ　　０４２－９３６－５２３１
URL　http://www.technoecho.co.jp
E-MALL　info@technoecho.co.jp

＊１　1999.10　自宅２４時間風呂にて水中分べんし、赤ちゃん死亡。
1999.7　特養ホーム　２４時間風呂の６４％からレジオネラ菌検出。
2000.3　ヤマハリゾート温泉設備９人感染　内１名死亡。
2000.6　石岡市市営総合福祉センターの入浴設備　４１人感染うち３名死亡。

２．残留塩素について

残留塩素は、上水試験方法によれば塩素処理の結果、水中に残留した有効塩素のことで次亜塩素酸などの遊離型有効塩素（遊離残留塩素）及びクロラミンのような結合型有効塩素（結合残留塩素）に区別され、いずれも酸化力を有し塩素イオンとは化学的に性質が異なるものとされています。

表－１　残留塩素の形態

・遊離残留塩素－単体塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン
（Ｃç$_{2}$）、　（ＨＯＣç）、　（ＯＣç$^{-}$）
・結合残留塩素－クロラミン
（ＮＨ$_{2}$Ｃç，etc）

残留塩素は、いずれも酸化力を有し消毒、滅菌に微量でも迅速に効果を示します。

遊離残留塩素では、水中のｐＨ値によりその形態が異なりｐＨ３．５以下では溶存の塩素ガスとして存在し、ｐＨ４～ｐＨ７では次亜塩素酸として存在します。

さらにｐＨ７以降アルカリ側では解離が進み、ｐＨ１０ではほぼ次亜塩素酸イオンとして存在します。

また、次亜塩素酸は、水中にアンモニア、アミノ酸、アミン等が存在しますとこれらと反応しクロラミンを形成します。

このクロラミンの殺菌力は次亜塩素酸に比較し弱いとされています。そのため水道水等においても、遊離残留塩素と結合残留塩素を区別して基準が決められています。

３．残留塩素の測定について

３－１．手分析方法

残留塩素の測定方法につきましては、ＪＩＳ、上水試験方法等に定められています。これらの試験方法はサンプルを採取して、残留塩素濃度を手分析するものです。

オルトトリジン法（比色法）
ＤＰＤ法（比色法）
電流滴定法
ヨウ素滴定法

一般的には、電流滴定法が、遊離残留塩素と結合残留塩素の明確な分離測定ができ測定値の信頼性も高いとされていますが、亜ヒ酸を滴定液に使用することや装置が高価で、操作が複雑なことから現場での使用には普及していません。

操作が簡単で、比較的安価に測定が可能な方法としてオルトトリジン法やＤＰＤ法による比色測定法があります。これらは、残留塩素と試薬が反応した結果生じる色を標準色と比較して測定する方法です。

オルトトリジン法は「水道水質に関する基準の制定の制定について」の一部改訂に伴いその毒性のため平成１４年４月１日から公定法より削除されるために、今後の残留塩素測定は、ＤＰＤ法、電流滴定法、吸光度法となりますが、簡便性とコストの面からＤＰＤ法が主流となると考えられています。

ＤＰＤ法は、試薬を変えることにより遊離残留塩素と全残留塩素の測定ができます。

しかしながら、水道水等の結合塩素を含有しない残留塩素の測定ではＤＰＤ法は精度も良く優れた方法ですが、クロラミンが存在した場合には、クロラミンの濃度にもよりますがプラスの干渉を受け正確な遊離残留塩素の測定が困難になることがあります。

この様なサンプル条件下での正確な遊離残留塩素測定には、電流滴定法による方法が最適ですが、操作に熟練を要する、コストが高い、毒物を使用する等があり、一般的にはあまり普及しておりません。

この様な状況下で、簡単に遊離残留塩素の測定をする方法の一つとして、１９７２年にアメリカで開発されたシリンガルダジン法が有効となります。

この方法は、クロラミンに対する干渉性が低いために遊離残留塩素を比較的選択して測定することができます。

よう素滴定法は、比較的濃度が高い場合には使用する測定方法です。

これらの各測定方法につきましては、遊離残留塩素測定か全残留塩素測定かの区別、サンプルの液性等、測定範囲等につきまして、あらかじめ分析方法を検討しておく必要があります。

３－２．残留塩素計の分類

現在市販されています残留塩素計は、電気化学式の測定原理を採用した機器が主流となっています。

電極の構造やサンプリングの方法等により、その測定原理は異なる名称が使用されていますが、いずれも作用極表面上での残留塩素の還元反応による還元電流を取り出し、測定する方法です。

有試薬型は、ヨウ化カリウムおよびｐＨ調整剤をサンプルに添加し、残留塩素分と化学反応を起こさせた後に生成した成分（ヨウ素）の還元電流を測定します。

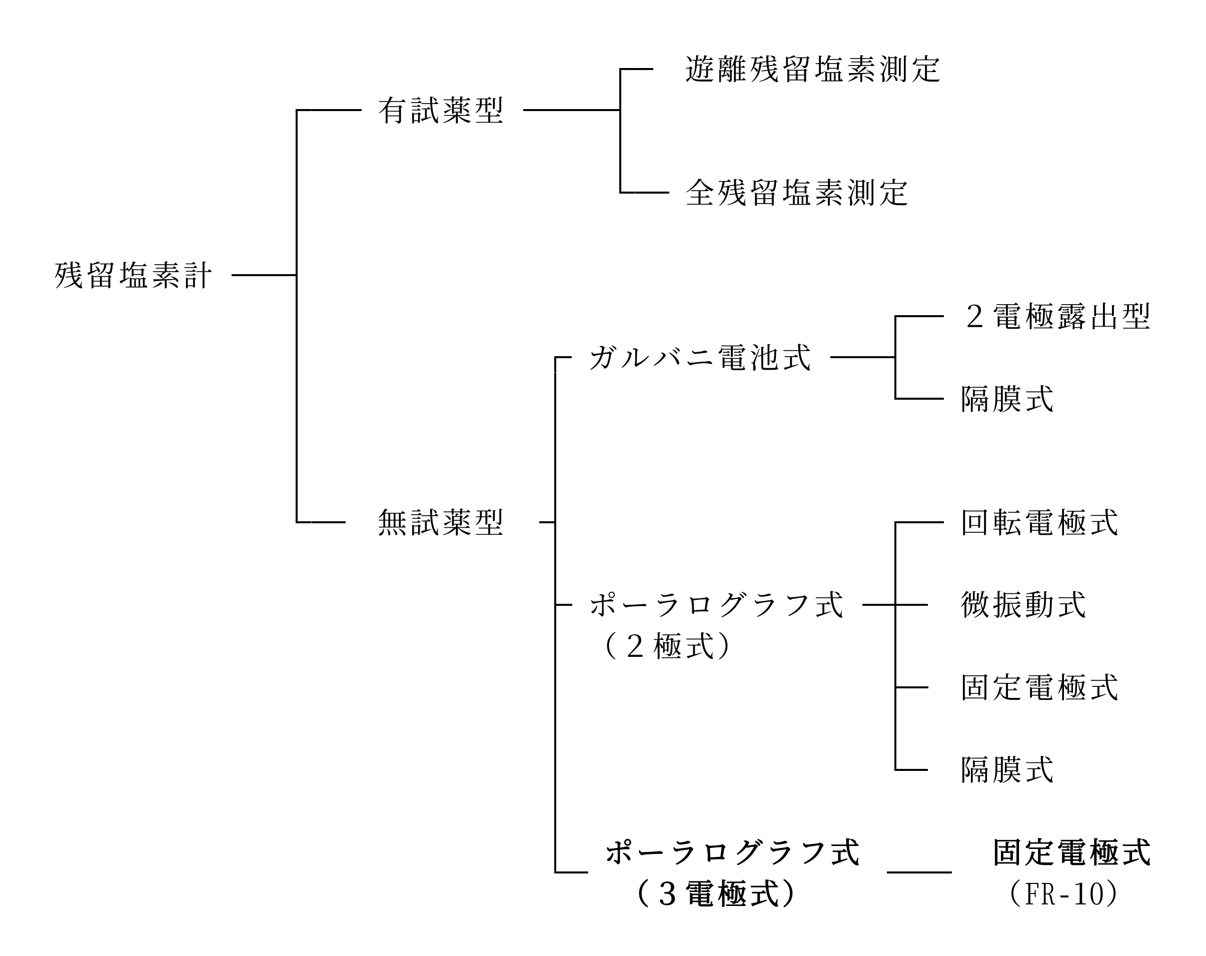
ガルバニ式は、２種の違う金属を利用し（白金と銅等）両電極間に印加電圧は加えない方式を指します。

ポーラログラフ式は、２種（金と銀塩化銀電極）又は３種の貴金属間に所定の印加電圧を加える方式を指します。

３電極ポーラログラフ式は、２極式の欠点を改良したものです。

以下に残留塩素計の分類を示します。

一般的な電気化学式残留塩素計の種類



４．測定原理

４－１．一般的なポーラログラフ式

ポーラログラフ方式を応用した無試薬型遊離残留塩素計は、作用極に微小固体電極を使用して溶液中の遊離残留塩素を連続的に測定します。

この方法は、一定流速の検水中に検出極と対極を侵しておくか、機器により検出電極を回転させるか、微振動で動かすかの方法により検出極に一定の流速を与えます。

この検出極と対極間に外部から所定の電圧を加えます。この時、残留塩素は式（１），（２）に示すとおり検出極においては電解還元され、対極においてはこれと等価の電解酸化が起こります。

Cl_2 + 2e ----> 2Cl^- ・・・・・・・（１）
2Ag ----> 2Ag^+ + 2e ・・・・・・・（２）

この電解電流は印加電圧を上げていくことにより増加しますが、ある点まで達すると電圧を上げても電流が変化しないプラトー特性を示します。

これは検出極部分で濃度分極を生じた一定の拡散層が形成され、この間を拡散して電極表面に達する物質移動の速度が律速になるためです。

この拡散電流ｉは式（３）で示されます。

$$i = nFDA\frac{C}{\delta} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

n ：反応物質の価数
F ：ファラデー定数
D ：反応物質の拡散係数
A ：作用電極の面積
C ：反応物質の濃度
δ：拡散層の厚さ

式（３）において右辺の値は電極の構造や周囲条件が定まれば反応物質の濃度Cを除いて一定の値と考えられるため次式で表すことが出来ます。

$i = KC$　　　K：比例定数

従って、次式に示すように電流iを測定することにより残留塩素濃度を知ることが出来ます。

$$C = \frac{1}{K} i$$

４－２．３電極式ポーラログラフ法

この測定原理を詳細に説明しますと、センサ部には、貴金属で製作されたW：作用電極　C：対電極　R：基準電極が、あらかじめ設定された加電圧値になるように変換器と接続されています。

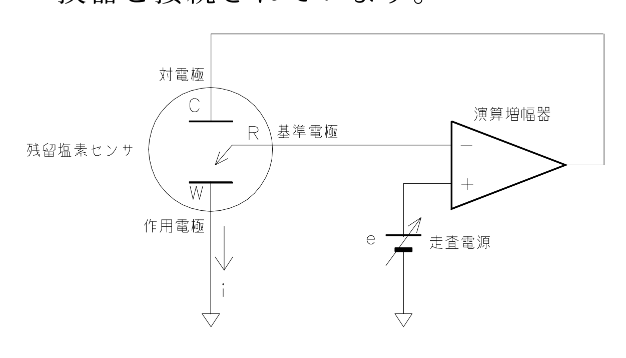


図-1　動作原理図

作用電極電流　i
e　基準電源電圧

図-2　電圧－電流曲線

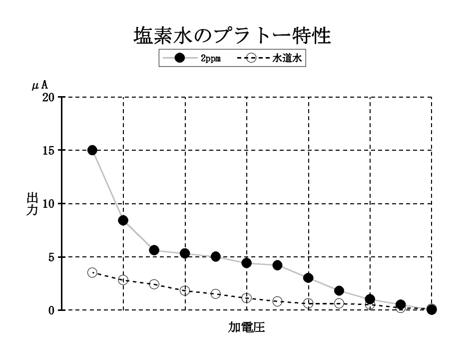


図-3　残留塩素のプラトー特性（電圧－電流特性）

ここで、検水中に存在する残留塩素成分は以下の通りに分類されます。

$Cl_2 + H_2O$ Ê $HClO + H^+ + Cl^-$

$HClO$ Ê $H^+ + ClO^-$

この解離はｐＨ及び温度により支配され、酸性では塩素ガス（Cl_2）中性では次亜塩素酸（ＨＣｌＯ）、アルカリ性では次亜塩素酸イオン（ClO^-）として検水中に存在します。これら塩素、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンが遊離残留塩素となります。

残留塩素計検出部（センサ）は、図－４に示すとおり、作用電極、比較電極、対電極の３電極から構成されています。

残留塩素に対する電極反応は、作用電極表面上で残留塩素の還元反応が行われ、対電極では、それと等価な酸化反応が行われます。比較電極は一般的なｐＨ電極で使用される比較電極と同じ役割を持ち基準電極として動作し、比較電極の電位に対して残留塩素測定に最適な印加電圧を作用電極に与えます。

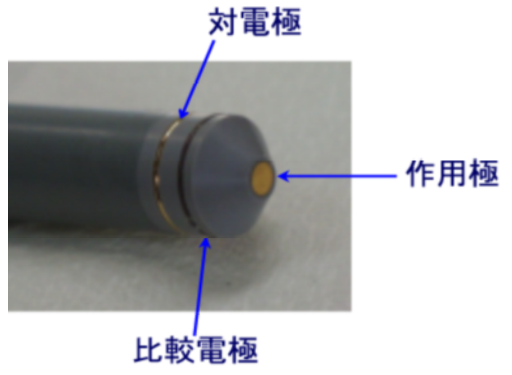


図-4　センサ電極構成

ここで作用電極表面上で行われる還元反応は以下の通りです。

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$$

$$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + Cl^-$$

$$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + Cl^-$$

この時、対電極側で起こる反応は、一般的な２電極による残留塩素計では対電極として銀電極が用いられ、この銀電極が溶出する酸化反応が起こります。

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$$

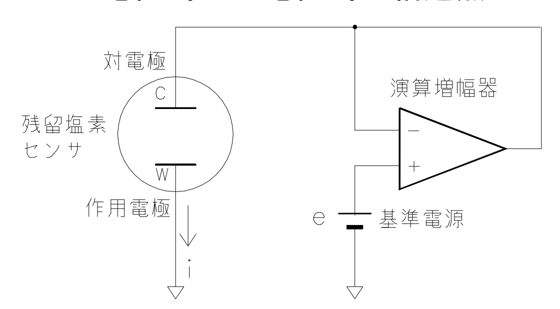
この反応は銀電極が溶けだし作用電極にメッキされたりして電極感度を低下させる原因となります。

この銀イオンによる作用電極へのメッキ現象を軽減させるために２電極式では、検水の流れを利用し、対電極を作用電極の下流側に配置するなど、位置的な考慮がなされた方法を採用しているのが一般的ですがメッキ現象を完全に防ぐは出来ません。

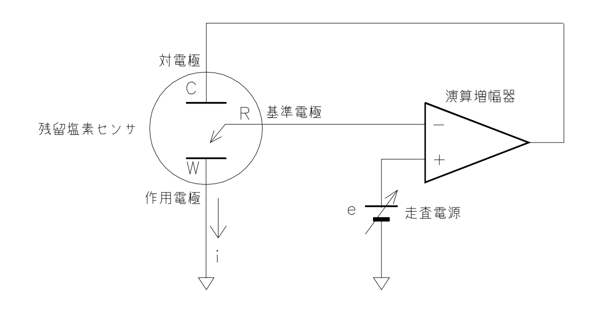
しかしながら、弊社の残留塩素計では３電極式を採用しているために、対電極の材質は作用電極と同質な不活性電極を使用することが出来、その電極反応は２極式とは異なり金属を溶出することはありません。

$$2OH^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^-$$

４－３．２電極式と３電極式の相違点



２電極式の構成



３電極式の構成

一般に市販されているポーラログラフ式残留塩素計は、２電極式で、作用電極に金または白金電極、対電極に銀-塩化銀（銀単体）を使用しています。

この時の各電極における反応は次の通りです。

作用極　$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + Cl^-$

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

対　極　$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

２電極式の問題点

①検水の電導度の影響により設定印加電圧が変化してしまうために直線性をはじめとするセンサの基本特性が悪化するため電導度の変動に対する注意が必要です。

②対電極の銀が溶ける反応を利用しているために、作用極が銀メッキされない工夫が必要です。

③ビーズによる機械的な洗浄のみしか行えません。

３電極式のメリット

作用極　$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + Cl^-$

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

対　極　$2OH^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O + 2e^-$　（例）

比較極　ｐＨ電極等の比較電極と同等な基準電極となり、この電極には電流が流れないために２電極式に見られる金属の溶出はありません。

比較極の採用により、検水の電導度変化が生じても自動的に常に一定の電圧が作用電極に加わるように工夫されているため、検水条件の外乱を受けにくい特性を持たせることが出来ました。

このことから、３電極では対電極の溶出がない電極構造のため、構造がシンプルで、ビーズ洗浄以外に電気化学洗浄を行うことが可能となりました。

５．特性およびデータ

ＦＲ－１０型残留塩素計の諸特性のデータを以下に示します。

５－１．直線性

手分析値(mg/L)	指示値（mg/L)
0	0
０．３５	０．３７
０．６５	０．６６
１．２５	１．２５
１．９５	１．９８
２．５０	２．５３
３．００	２．９５

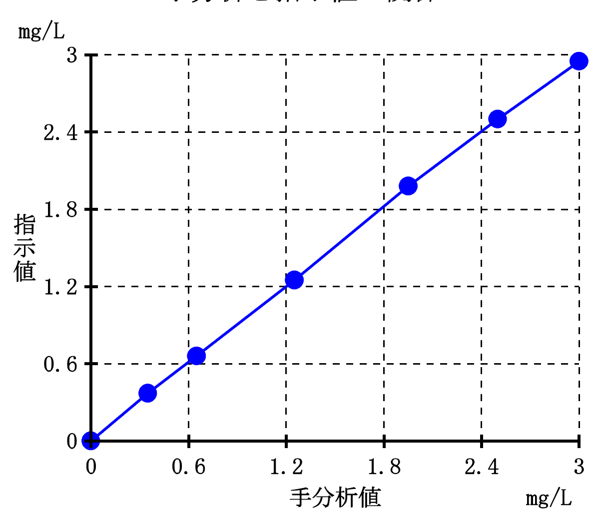


図-5　直線性

手分析値と指示値の関係（直線性）は、図－５の通り３mg/Lの範囲においてフルスケールの５％以内です。

本器の標準フルスケールは２mg/Lで、最大フルスケールは、５mg/Lとなります。

５－２．電導度の影響

検水の電導度の変化に対して指示値は図－６に示すような影響があります。

そのため、一般的な使用条件は、電導度範囲10mS/m以上となります。

３電極式センサを採用しているために２電極式に比較し電導度に対する指示値の影響は少なく、海水中での測定にも対応可能です。

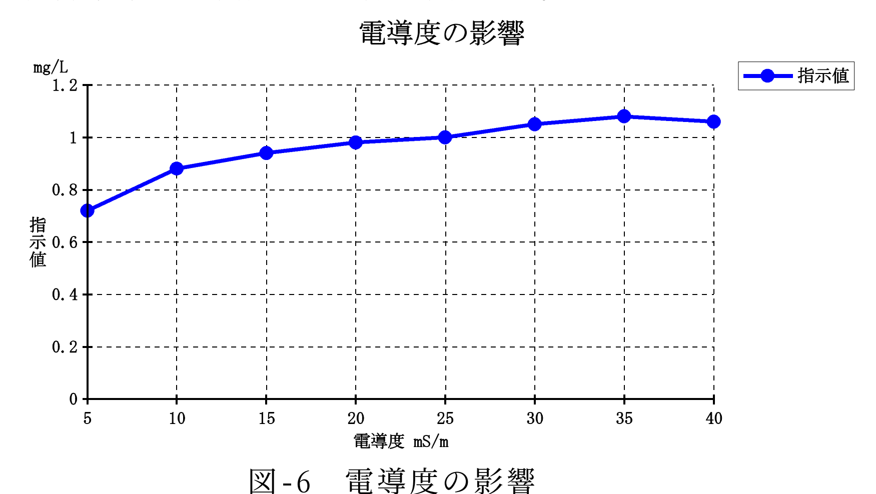


図-6　電導度の影響

５－３．ｐＨ変動による指示値の影響

　遊離残留塩素は、次亜塩素酸（ＨＣçＯ）及び次亜塩素酸イオン（ＣçＯ⁻)の形で検水中に存在し、その存在割合はｐＨにより異なります。（図－７参照）

　ＦＲ－１０型残留塩素計では、仕様上の規定値は、ｐＨ６～８となります。

　図－８によれば、ｐＨ７からｐＨ８に変化した時の指示値の減少率は約１０％程度であり、さらにｐＨ８．５では２５％指示値の低下が発生します。

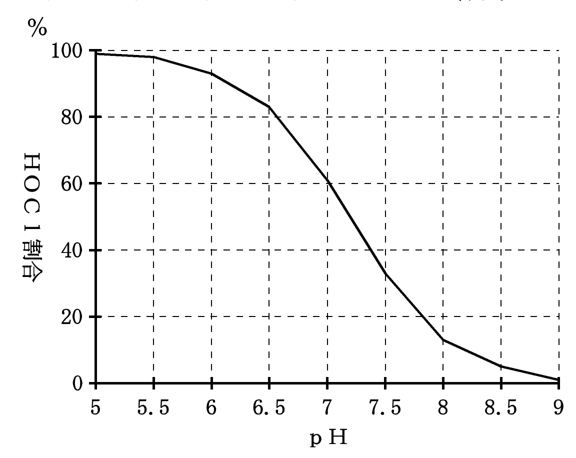


図-7　ｐＨによるＨＣçＯとＣçＯ⁻の関係

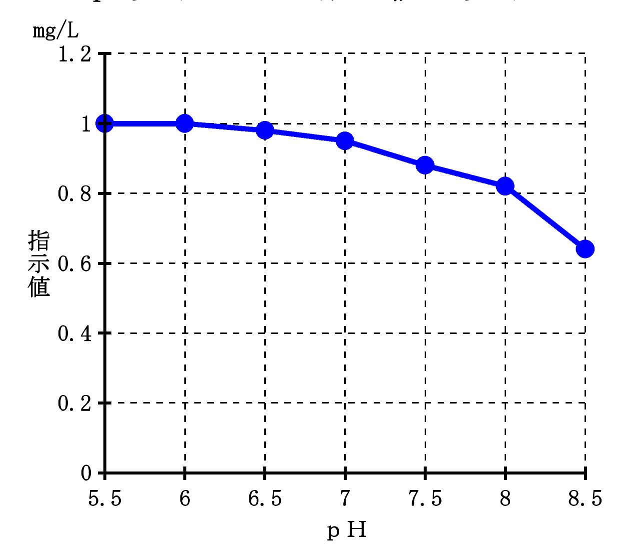


図-8　ｐＨ変動による指示値の変化

５－４．温度特性

一般的な温度特性について

検水の温度変化によりセンサ出力は影響を受けますが、図－９の通りサーミスタを用いて自動温度補償を行っております。

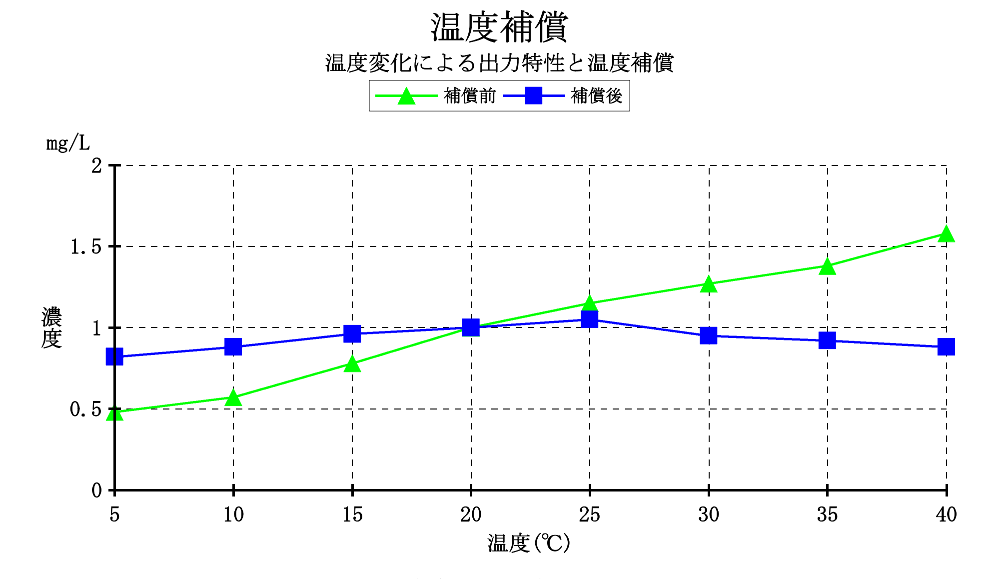


図-9　温度補償の効果

高温時における温度特性について

本器のセンサは、検水中の温度変化に対して正の特性を有します。

この温度特性を補正するために図－９に示すようにサーミスタをセンサに内蔵させ自動温度補償を行っております。しかしながら浴場水等の残留塩素測定では、検水温度が４５℃程度まで考えられますので、本器においては図－１０に示すように、高温時の温度特性を重視した自動温度補償を行っており、この特性と検出器の材質から最高使用温度は４５℃となっています。

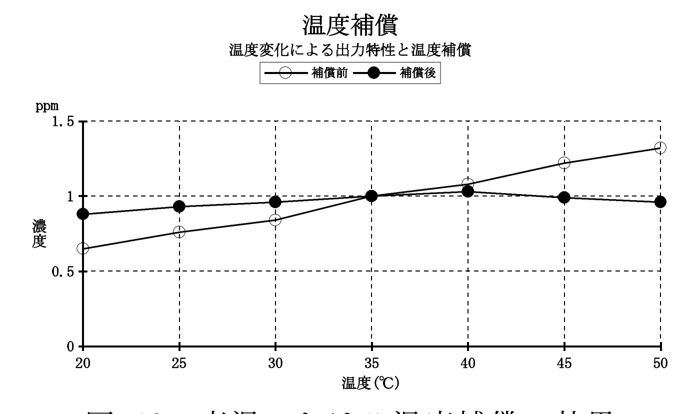


図-10　高温における温度補償の効果

図の説明

検水温度３５℃で遊離残留塩素１mg/L（ｐＨ一定条件）において指示値を１mg/Lとし、検水温度を２０℃まで下げたときの１mg/Lにおける指示値と検水温度を５０℃まで上げたときの１mg/Lにおける指示値の変動を、自動温度補償のない場合とある場合においてそれぞれ検証しました。

温度補償の平衡に達するまでの時間は最大で１時間としました。

５－５．流量特性

検出部の構造

　ＦＲ－１０型残留塩素計の検出部は、設置現場の状況等に対応するため、オーバーフロー型フローセル（FC-30A）および、捨て水無しのインライン型フローセル（FC-40）の２機種を用意しております。



オーバーフロー型フローセル



インライン型フローセル

オーバーフロー型フローセル（フローセル型式：ＦＣ－３０Ａ）を使用する場合

（残留塩素計型式：ＦＲ－１０－３０型）

　標準的にはこのタイプのオーバーフロー型でのご使用を推奨いたします。

　このタイプは、検水をフローセル上部のオーバーフロー管上端まで水位を上げ、流量が変動しても一定のヘッド（水頭）･･･を確保してやることによりセンサが挿入されている測定槽（フローセル下部）へ流れ込む検水の流量を一定にしている構造になっています。

　このためフローセルの検水出口（ドレイン）は大気解放にする必要があり、いわゆる捨て水が毎分約1.5ﾘｯﾄﾙ程発生します。この水は設備の構造上可能であれば、解放系の例えば還水槽等へ戻していただいても構いません。

　比較的簡単に設置でき、流量の変動を吸収出来る構造となっていますので、水位レベルを保って正常に運転している場合（配管の詰まり等の不具合がある場合を除いて）は流量変動による測定値への影響はありません。

インライン型フローセル（フローセル型式：ＦＣ－４０）を使用する場合

（残留塩素計型式：ＦＲ－１０－４０型）

　インライン型フローセルＦＣ－４０に関しては、循環式ろ過機の配管からバイパス配管して測定後の水も配管内に戻してしまうため、捨て水がなく経済的ではありますが、設置工事でろ過配管をいじる必要があり、また、流量を安定化させるための補器類が必要です。このため本機種は主に設備メーカーへの販売向けであり、また、新設備向けであると言えます。

　ＦＣ－４０は流量特性を有していますので、規定流量になるように定流量弁等で流量制御を行う必要があります。

インライン型フローセルのビーズ量と流量に対する指示値のバラツキ等の検討をしました。

試験条件：試験水　水道水　残留塩素濃度0.6mg/L
　　　　　フローセル　ＦＣ－４０
　　　　　センサ　　　ＲＥ－２０Ｂ
　　　　　使用ビーズ　ＢＣ－２３－１

循環ラインからバイパスしてＦＣ－４０に所定流量で流したときの流量と指示値の関係を調べました。

表－２　流量と指示値の関係

流　量	指示値	バラツキ
０．５２	０．２６	0.26±0.04
０．９０	０．５５	0.55±0.01
１．１２	０．５８	0.58±0.01
１．３８	０．６１	0.61±0.01
１．６５	０．６６	0.66±0.03
１．９８	０．７２	0.72±0.05
１．５７	０．６６	0.66±0.03
１．１６	０．６０	0.60±0.01
０．９７	０．５７	0.57±0.01

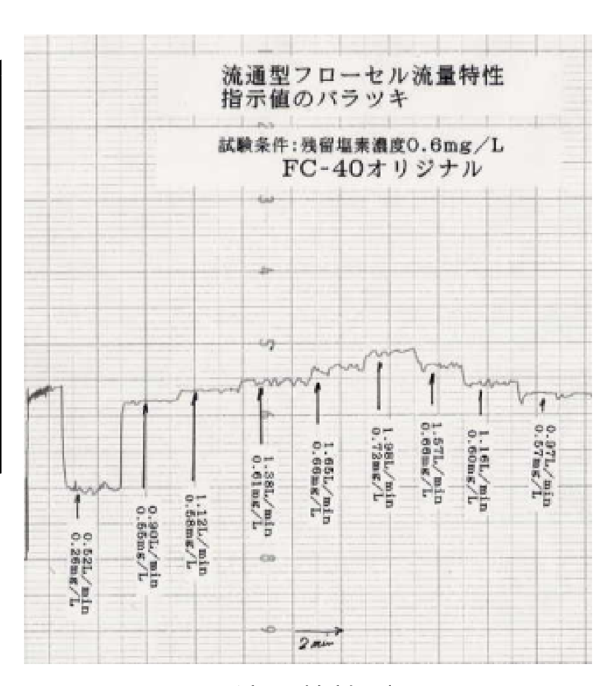


図-11　流量特性データ

ＢＣ－２３－１型ビーズ使用時の流量と測定槽の状態を示します。

表－３ 流量と指示値の関係

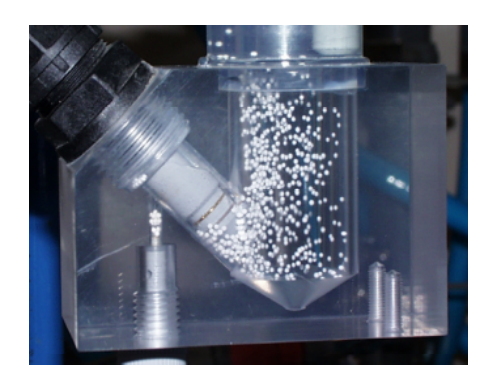
番号	流量　L/min	指示値　mg/L
1	０．４５	０．２４
2	０．６３	０．３２
3	０．９７	０．５９
4	１．１２	０．６２
5	１．３５	０．６４
6	１．４６	０．６８
7	１．７６	０．７４
8	１．９５	０．７７

流量と指示値の関係

ＦＣ－４０型フローセルを使用する場合には、このデータより１．３L/min ±２０％程度の流量範囲で運転させることが必要です。

流量と指示値の関係

図-12　流量特性図



1.3L/minでのビーズの状態

５－６．洗浄効果

　ＦＲ－１０型残留塩素計では、検水の汚れに対して①ビーズ噴流による機械研磨と②作用電極の電気化学洗浄を併用することで、センサの電極部を清浄化させ長期間安定した測定を可能としました。

①ビーズによる機械研磨の効果

　ビーズによる機械研磨は、主に検水中に存在する有機物や浮遊物質等が電極面に付着し電極感度を低下させる現象を防止します。

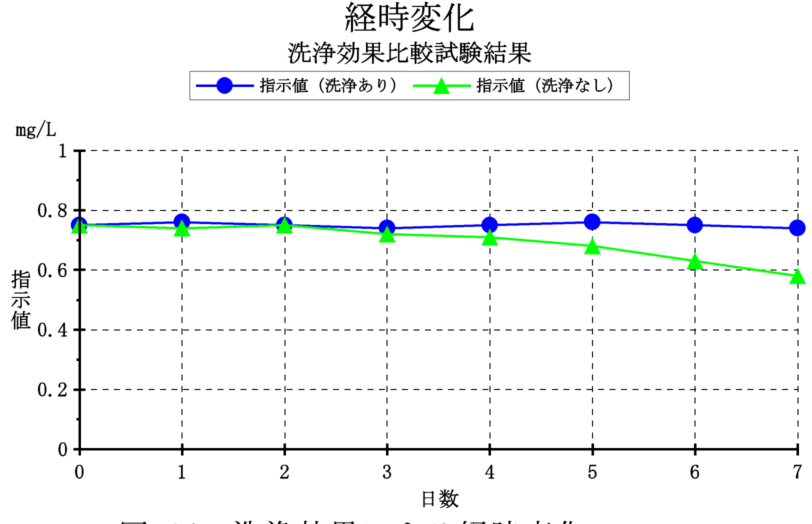


図-14　洗浄効果による経時変化

②電気化学洗浄における効果

電気化学洗浄は、主に電極面に電着された金属イオン（鉄、マンガン等）や、電極面に発生する酸化被膜等の影響を取り除くために実施する洗浄です。

ＦＲ－１０型残留塩素計では、パネル上の洗浄キーを押すことや外部トリガー信号によりこの洗浄が可能となります。

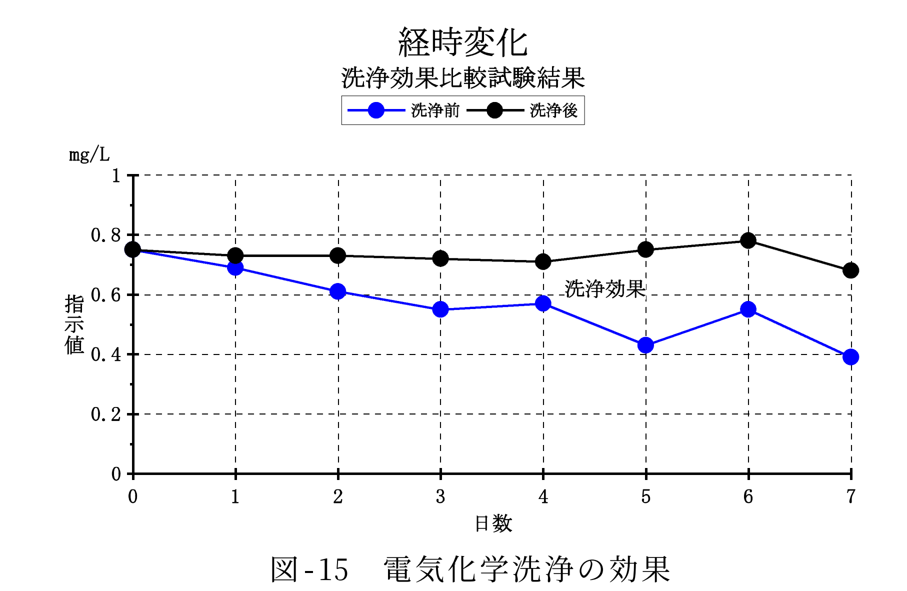


図-15　電気化学洗浄の効果

６．システム構成と設置例

ＦＲ－１０型残留塩素計の設置は、コントローラの設置、検出部の設置、配線工事となります。

一例としまして検出部の設置を以下に示します。

設置場所選定時の一般的な注意事項

検出部の設置にあたりましては、下記の注意事項に基づき保守のしやすい場所および残留塩素測定の目的に合致した最適な位置等から検出部の設置場所の選定をします。

特に**オゾン処理**を行っている検水の場合には残留オゾンが共存すると正常な残留塩素の測定が出来ませんので、設置工事前に必ず測定個所における検水中の残留オゾンの存在の有無または可能性について検討する必要があります。

1) 十分な換気ができる場所
2) 検出部に検水を導入しやすい場所
3) 振動、衝撃の加わらない場所
4) 検水の圧力変動及び流量変動が小さい場所
5) 高温にならない場所
6) 直射日光や雨水の当たらない場所
7) センサの着脱が可能でメンテナンスが容易な場所

インライン型フローセルの取付け

フローセルの外形寸法図を図－１７に示します。また、取付姿勢（角度）を図－１８に示します。

フローセルの取付は、図－１８に示すように、検水入口には定流量弁を、出口にはVP13用バルブソケット等を取り付けて、配管により本器を支持するか、または本器上面にある２個のM4タップを利用して構造物などに固定してください。

なお、取付姿勢は図－１８に示すように検水入口と検水出口を結ぶ線が水平（±２°以内）となるように、尚かつ測定槽が垂直（±２°以内）となるように取り付けてください。

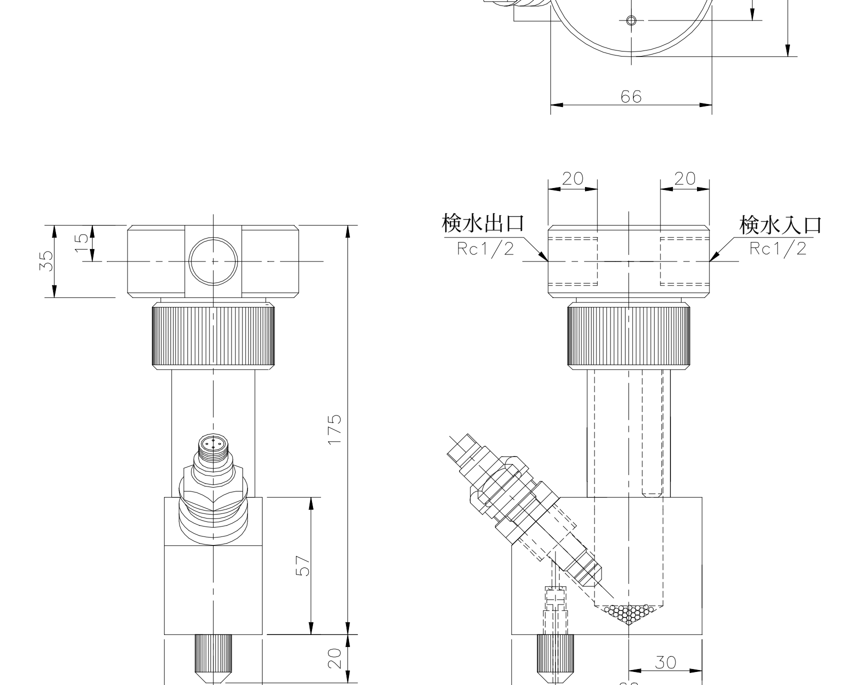


図-17　フローセルの外観図

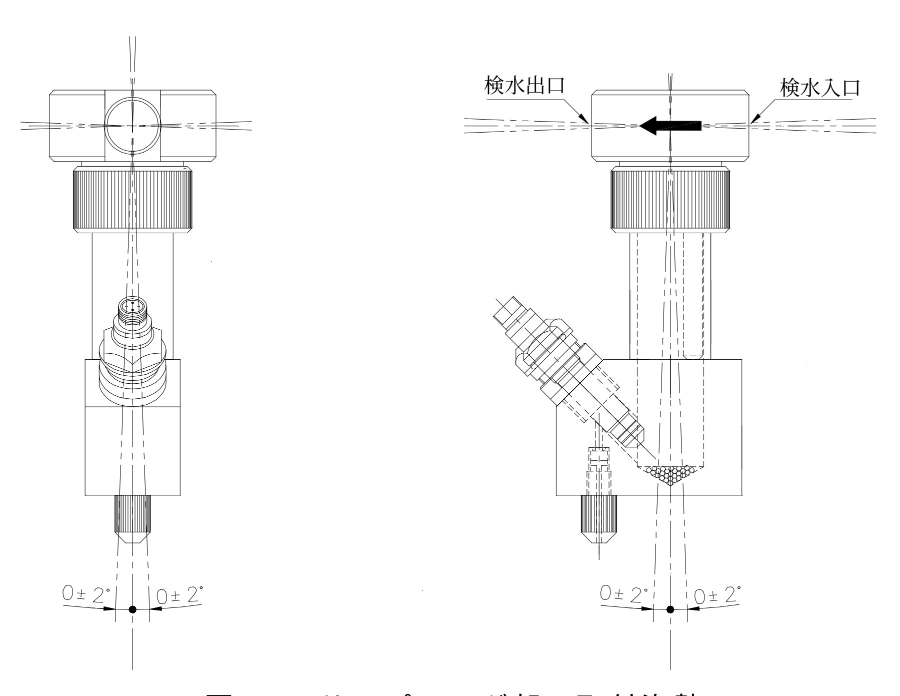


図-18　サンプリング部の取付姿勢

フローセルの配管

フローセルの配管は、図－１９および図－２０を参考にして配管を行って下さい。

フローセルの検水入口側には、定流量弁を取り付けてください。また、ゴミなどの異物が含まれる検水を測定する場合はストレーナとフロースイッチを併用し、流量低下を検知するようにしてください。流量が１．３L/min ±２０%の範囲を逸脱すると正常な測定を行うことが出来ません。

検水流量が規定の定流量弁によって定まる流量以下になると、マイナスの測定誤差が大きくなるため、本器の測定値に基づいて塩素の自動注入を行う場合には塩素の過注入事故の原因となりますので特に注意する必要があります。

また、検水流量を規定値以上で使用すると、ビーズによる電極の研磨が強くなり、センサの寿命が短くなりますので注意してください。

フローセルの保守を行う時のために、フローセルの前後には必ずストップバルブを取り付けておいてください。

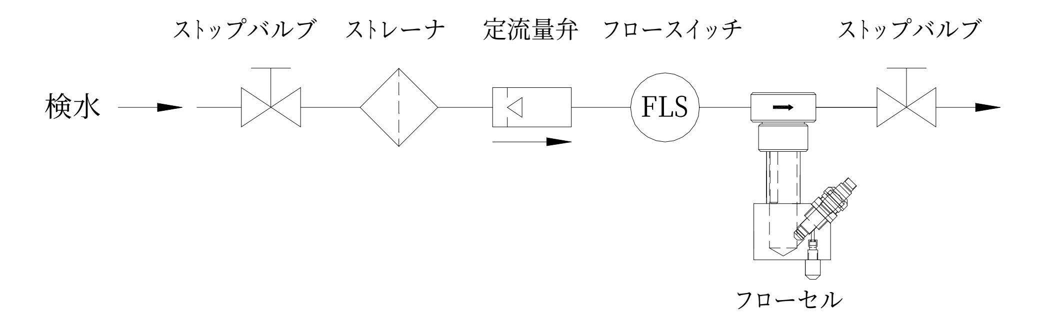


図-19　配管図例

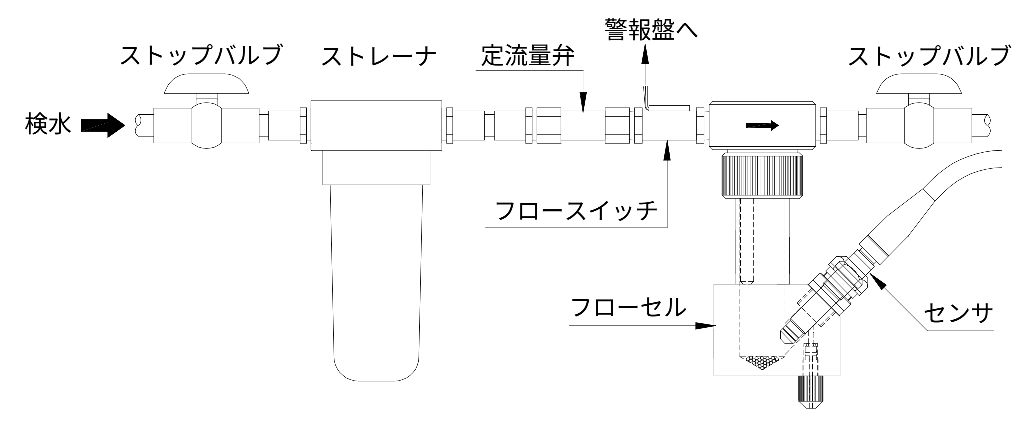


図-20　配管例

７．浴槽水の残留塩素測定

①水質の相違点

浴槽水では、比較的保水量が少なく、入浴者の増加に伴いその水質が悪化し、塩素要求量が増大し、結合塩素の存在が多くなる恐れがあります。

このため、浴場水（浴槽水）で循環型濾過器を使用している場合には、残留塩素計との連続で行われる塩素自動滅菌機の導入が近年検討されています。

浴場水については、大別される水質は概ね２通り考えられます。

水道水を使用する場合

一般的にはスイミングプール等と同等の水質と考えられますが、入浴者の数の増加に従い、あるいは補給水の状況により、水質は急激に劣化する恐れがあります。

温泉水の場合

残留塩素計が適用できる範囲の水質であるかどうかについて温泉成分の検討をする必要があります。詳細は**８．温泉水**への適用をご参照ください。

②残留塩素の測定

浴槽水は、水温が高く利用者が入浴することによる人からのアンモニアや有機物により、塩素の消費及び結合塩素の発生を生じるために残留塩素測定に問題を生じることが往々にしてあります。

一例として各分析法における測定値を示します。

表－４　結合処理時の指示値と手分析値の関係

指示値	ＯＴ法	手分析値（ＤＰＤ）		手分析値(電流滴定)	
		遊離	全残留塩素	遊離	全残留塩素
１．７	2	１．７４	１．７６	１．７１	１．７０
０．５	1	０．６５	０．９９	０．４６	０．９２
０．２	０．６	０．３６	０．８３	０．１８	０．８１
０．１	０．３	０．１７	０．７７	０．０５	０．８０

遊離残留塩素と結合残留塩素が混在した場合には、条件にもよりますが残留塩素計は約１０～２０％程度結合塩素成分にプラスの干渉を受けます。

このことは、同時にＤＰＤ比色法においても全残留塩素濃度が濃いときには遊離残留塩素の正確な測定は困難であり時間経過と共にプラスの誤差を生じてしまいます。

オルトトリジン法（ＯＴ法）では、遊離残留塩素と全残留塩素の区別はつきません。

現状では、遊離残留塩素と結合塩素を正確に分離し測定できる方法は電流滴定による方法しかありません。

現状技術では、ＦＲ－１０型残留塩素計と遊離残留塩素測定値は、良好な関係が認められています。

８．温泉水への適用

温泉水の浴槽からも中性、弱アルカリ性の領域でレジオネラ菌の検出がされていることから、循環濾過をしている温泉水では塩素滅菌設備の導入や残留塩素計の設置を検討している施設が増加しています。

しかしながら、温泉水には、市水とは異なる成分を含有して、その泉質は、温泉水に含まれる成分と含有量からいくつかのグループに分かれます。

現在の残留塩素計では、全ての温泉水に対応できる機種はありませんので、ここでは温泉水に残留塩素計が対応可能か否かについて検討する項目を説明します。

温泉分析表の入手

残留塩素計は、ｐＨや共存物質により残留塩素濃度測定が可能な場合と不可能な場合があります。このため、残留塩素計の適用が可能であるかどうかの判断材料として、**温泉分析表**を入手します。

但し、その温泉の開設時に測定された源泉水の分析値と現状の測定値が合致しているか、あるいは源泉と浴槽水を併せている場合など正確なデータとはならないこともありますが大体の判断基準となります。

温泉分析書のはじめに見るところ

①ｐＨ値

湧出地における調査及び試験成績と試験室における試験成績のｐＨ値を確認します。温泉は、ｐＨ値により以下の通り分類できます。

酸性泉	ｐＨ３未満
弱酸性泉	ｐＨ３～６未満
中性泉	ｐＨ６～７．５未満
弱アルカリ性泉	ｐＨ７．５～８．５未満
アルカリ性泉	ｐＨ８．５以上

このうち、残留塩素計が適用できる泉質は、ｐＨ６～８．５ですので、このｐＨ範囲に相当する**中性泉**および**弱アルカリ性泉**において適用できます。

②温度

残留塩素計の接液部の材質から温度については、最大４５℃まで測定が可能となります。

③試料１Ｋｇ中の成分・分量及び組成

陽イオン

ここでは、鉄（第一鉄イオン、第二鉄イオン）、銅イオン、マンガン等の重金属類が１mg/L以上含有されていますと、標準的な残留塩素計では、残留塩素センサの感度低下が発生する恐れがありますのでご相談下さい。

陰イオン

残留塩素計の測定に妨害となるような物質はほとんどありません。

④溶存ガス成分

遊離硫化水素が存在する場合には、残留塩素計の適用はできません。

⑤泉質による分類

泉質について①～④をクリアーした温泉について泉質の分類で過去の測定実績ならびに試験結果から残留塩素測定の対応が可能かどうかを分類します。

測定可能な泉質

単純温泉
二酸化炭素泉
炭酸水素塩泉
塩化物泉

測定が困難な泉質

含鉄泉
アルミニウム泉
銅－鉄泉
硫黄泉
酸性泉

９．塩素剤への対応

滅菌剤として現在使用されている薬剤や装置は以下の通りです。

①次亜塩素酸ナトリウム
②さらし粉（次亜塩素酸カルシウム）
③有機性塩素剤（塩素化イソシアヌール酸）
④電解発生装置による次亜塩素酸発生
⑤塩素ガス

現在の主流は①次亜塩素酸ナトリウムの注入による方法ですが、ＦＲ－１０型残留塩素計では、①～⑤すべての塩素剤に適用が可能です。

但し②及び③については、薬剤メーカにより成分が異なることがありますのでお問い合わせください。

１０．よくあるご質問

Ｑ１．ＦＲ－１０型残留塩素計カタログでは、遊離残留塩素計となっているが、遊離残留塩素だけではなく、結合塩素に対する感度も持っているのか？

Ａ１．ＦＲ－１０型残留塩素計は、結合塩素の存在しない水道水の残留塩素測定では、遊離残留塩素計として測定します。

しかしながら、一般的な浴槽水では、比較的保水量が少ない循環ろ過機を備えた設備となり、入浴時には人から剥離した垢、汚れ（有機物やアンモニア成分）さらには石鹸成分が浴槽内に持ち込まれることにより汚染された水になります。

このような水に次亜塩素酸ナトリウムを注入すると、残留塩素は遊離残留塩素だけではなく結合残留塩素を生じます。

ＦＲ－１０型残留塩素計は、全残留塩素が２mg/L以内で、結合残留塩素が０．５mg/L以下である場合には結合残留塩素には感度を有しません。

一例として、全残留塩素濃度２mg/Lで遊離残留塩素濃度が０．１mg/L、この場合には結合残留塩素は１．９mg/Lとなり、真の遊離残留塩素計では０．１mg/Lしか表示しないはずです。

ＦＲ－１０型残留塩素計では検水の状況にもよりますが０．１mg/Lの濃度表示となります。

【参考】

全残留塩素　＝　遊離残留塩素　＋　結合残留塩素

厚生労働省では、浴槽水の管理としてレジオネラ菌の消毒には、浴槽水中の遊離残留塩素濃度を１日に１～２時間、０．２～０．４mg/Lを目標値として管理するように指導されています。

Ｑ２．浴槽水の残留塩素手分析はどの方法がよいか？

Ａ２．残留塩素の手分析方法は以下の通りです。

オルトトリジン法（残留塩素があると黄色くなる比色法）

ＤＰＤ法（試薬を変えることで遊離残留塩素と全残留塩素が測定できるピンクになる比色法）

よう素滴定法（ＣＡ－２型校正キットと同じ方法ですが低濃度は測定不可）

電流滴定法（正確な測定方法で基準測定法とされている。高価で取扱が煩雑）

浴槽水の残留塩素濃度が、０．４mg/L以下の場合で結合塩素がない状況では、オルトトリジン法もＤＰＤ法も使用可能と考えられますが、結合塩素が存在するとオルトトリジン法は、遊離塩素と結合塩素の区別が付かないために推奨できません。

浴槽水の残留塩素測定ではＤＰＤ法遊離残留塩素による測定を推奨いたします。

但し、ＤＰＤ遊離残留塩素測定法でも結合塩素が０．５mg/L以上ある場合には、時間とともにピンク色が濃くなり、真の遊離残留塩素の測定はできなくなります。

【参考】

平成１２年１２月２６日　当時の厚生省生活衛生局より水道水質に関する基準について毒性に関する知見等を踏まえて、残留塩素の検査方法についてオルトトリジン法を削除したことにより、ＤＰＤ法が今後ますます主流になります。

本件の経過措置

オルトトリジン法の削除は、平成１４年４月１日からとなっています。

Ｑ３．塩素剤はなにが適用できるの？

Ａ３．以下の塩素剤に適用できます。

塩素ガス

次亜塩素酸ナトリウム

電解生成の次亜塩素酸

有機系塩素剤（ジクロルイソシアヌール酸ナトリウム等）

次亜塩素酸カルシウム

１１．保守について

保守周期と内容

下表に標準的な保守周期を示します。

本表は飲用水に塩素剤として次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した塩素水の残留塩素測定を行った場合の例です。使用環境に応じて保守周期を決定して保守を行ってください。

表－５　　標準的な保守周期

保守対象	点検内容	保守周期
測定槽	目視にて汚れをチェック	日常点検
	目視にてビーズの量と動きをチェック	日常点検
	目視にて各部の水漏れチェック	日常点検
	ビーズの交換	３カ月
	ビーズ流出防止フィルタの点検、清掃	３カ月
	ノズルの点検、清掃	３カ月
	各部Ｏリングの交換	１年
定流量弁（オプション）	内部のストレーナ清掃	１カ月
	流量の確認	１年
ストレーナ（オプション）	清掃	１カ月
	エレメント交換	１年
フロースイッチ（オプション）	作動確認	３カ月
センサ	電気化学洗浄／酸洗浄／中性洗剤による洗浄	１週間～１カ月
	新品と交換	１年
コントローラ	目視にて表示に異常のなきことを確認	日常点検
中継端子箱（オプション）	端子箱内部に腐食､接続不良等ないこと確認	１年
延長ケーブル（オプション）	腐食、断線等がないことを確認	１年
測定値チェック	分析値との比較を行う	１週間～１カ月
校正	ゼロ点校正、スパン校正	１ヶ月～３カ月

１２．参考仕様

《機器概要》

浴場水などの遊離残留塩素濃度測定のために使用される無試薬型の遊離残留塩素計で、検出部には遊離残留塩素のみを測定できる３電極ポーラログラフ方式を採用、電極感度低下を防止するためビーズによる機械研磨洗浄を連続的に行います。また、電気化学洗浄機能により電極の電気化学的汚染による感度低下を防止できます。

《制限事項》

本器の使用に関しては、ｐＨ値及び電導度による適用範囲があるため、測定水（検水）のｐＨ値及び電導度が仕様書の範囲内であることが必要です。

ＦＲ－１０－３０

一般仕様

型　　式	ＦＲ－１０－３０
測定成分	遊離残留塩素
測定原理	ポーラログラフ法
測定方式	ビーズ洗浄型微小固体３電極方式
測定濃度範囲	0 〜 2 mg/L
表　　示	ディジタル2桁ＬＣＤ表示 最小分解能：　0.1 mg/L
再現性	フルスケールの±5%プラス±１ディジット以内 （流量、ｐＨ、温度、電導度一定時）
検水pH範囲	pH 6 〜 7.8
電導度範囲	10mS/m以上
検水温度範囲	0〜45℃
応答時間	90%応答　１分以内
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
伝送出力	DC 4 〜 20mA 絶縁型　　最大負荷抵抗 550Ω
接点出力	上限　1a 下限　1a ヒステリシス制御出力　1a（下限でON,上限でOFF）
接点容量	AC250V 1A MAX.（抵抗負荷）
電極電解洗浄	次のいずれかの操作により電解洗浄シーケンス起動 １）ＣＬＮ端子（洗浄トリガ端子）短絡 ２）洗浄キー入力 ３）電源ON
電　　源	AC100V ± 10%　50Hz/60Hz
消費電力	約 5VA
周囲温度範囲	-10 〜 +45℃
設置方法	50Aパイプ取付又は壁面取付
外形寸法	420(H) × 125(W) × 85(D) mm　（センサを除く）

検出部

型　　　式	ＦＣ－３０
検水流量	1.5 ～ 3L/min.
接液部材質	硬質塩化ビニル樹脂
設置方法	50Aパイプ取付又は壁面取付
検水入口	外径１８mmφホースニップル
検水出口	外径１８mmφホースニップル （背圧をかけずに大気解放にて使用のこと）
検水入口圧力	最大　0.5MPa
検水温度範囲	0 ～ 45℃（凍結無きこと）
接液部材質	PVC、PVDC、PA、アルミナ、シリコンゴム

センサ

型　　　式	ＲＥ－４０Ｂ
検水温度範囲	0 ～ 45℃
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
設置方法	ＦＣ－３０型フローセルに取付け
電極洗浄方式	ビーズによる機械研磨洗浄および外部トリガ信号による電解洗浄
ケーブル接続方式	コネクタによる脱着方式

センサケーブル

型　　　式	ＣＴ４Ｓ－００３
ケーブル長	０.３ｍ

構成部品リスト

モニタ部	ＦＲ－１０（取付板に固定済み）	１台
検出部	ＦＣ－３０（取付板に固定済み）	１台
センサ	ＲＥ－４０Ｂ	１本
センサケーブル	ＣＴ４Ｓ－００３（モニタ部に配線済み）	１本
標準付属品		１式

標準付属品リスト

ビーズ （カプセル入り） BC-23-1	５本
研磨フィルム	１枚
センサ用Ｏリング（Ｐ１５　予備品）	１個
Ｏ－リング （Ｐ３　ドレインプラグ用　予備品)	３個
取扱説明書	１部
試験成績表	１部

ＦＲ－１０－４０

一般仕様

型　　　式	ＦＲ－１０－４０
測定成分	遊離残留塩素
測定原理	ポーラログラフ法
測定方式	ビーズ洗浄型微小固体３電極方式
測定濃度範囲	0　～　2 mg/L
表　　　示	ディジタル2桁ＬＣＤ表示 最小分解能：　0.1 mg/L
再　現　性	フルスケールの±5%プラス±１ディジット以内 （流量、ｐＨ、温度、電導度一定時）
検水pH範囲	pH 6 ～ 8
電導度範囲	10mS/m以上
検水温度範囲	0～45℃
応答時間	90%応答　１分以内
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
伝送出力	DC 4 ～ 20mA 絶縁型　　最大負荷抵抗 550Ω
接点出力	上限　　1a 下限　　1a ヒステリシス制御出力　　1a（下限でON,上限でOFF）
接点容量	AC250V 1A MAX.（抵抗負荷）
電極電解洗浄	次のいずれかの操作により電解洗浄シーケンス起動 １）ＣＬＮ端子（洗浄トリガ端子）短絡 ２）洗浄キー入力 ３）電源ON
電　　　源	AC100V ± 10%　50Hz/60Hz
消費電力	約 5VA
周囲温度範囲	-10 ～ +45℃
設置方法	50Aパイプ取付又は壁面取付
外形寸法	420(H) × 125(W) × 85(D) mm　（センサを除く）

検出部

型　　　式	ＦＣ－４０
構　　　造	ビーズ噴流洗浄機構付き流通型フローセル
検水流量	1.3 L/min. ± 20%以内で使用すること
耐　　　圧	0.5 MPa
圧力損失	3.5 KPa(約360 mmH_2O)以下（但し、1.3 L/min.にて）
検水温度範囲	0 ～ 45℃（凍結無きこと）
接液部材質	PVC、PVDC、PA、アルミナ、シリコンゴム
検水入口	Rc1/2
検水出口	Rc1/2

センサ

型　　　式	ＲＥ－４０Ｂ
検水温度範囲	0 ～ 45℃
温度補償	サーミスタによる自動温度補償
設置方法	ＦＣ－４０型フローセルに取付け
電極洗浄方式	ビーズによる機械研磨洗浄および外部トリガ信号による電解洗浄
ケーブル接続方式	コネクタによる脱着方式

センサケーブル

型　　　式	ＣＴ４Ｓ－００３
ケーブル長	０.３ｍ

構成部品リスト

モニタ部	ＦＲ－１０（取付板に固定済み）	１台
検出部	ＦＣ－４０（取付板に固定済み）	１台
センサ	ＲＥ－４０Ｂ	１本
センサケーブル	ＣＴ４Ｓ－００３（モニタ部に配線済み）	１本
標準付属品		１式

標準付属品リスト

ビーズ （カプセル入り） BC-23-1	５本
ビーズ流出防止フィルタ（予備品）	１個
研磨フィルム	１枚
センサ用Ｏリング（Ｐ１５　予備品）	１個
Ｏ－リング （Ｐ３　ドレインプラグ用　予備品）	３個
取扱説明書	１部
試験成績表	１部